



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09316649 A**(43) Date of publication of application: **09 . 12 . 97**

(51) Int. Cl.

**C23C 18/16**  
**C23C 18/50**(21) Application number: **08131534**(22) Date of filing: **27 . 05 . 96**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor: **NAKAMURA HISASHI**  
**NAWAFUNE HIDEMI****(54) ELECTROLESS PLATING SOLUTION**

(57) Abstract:

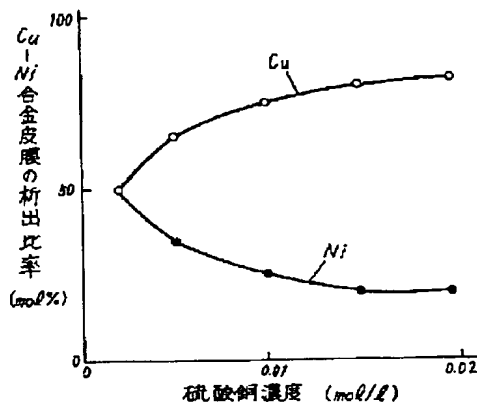
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a high-purity binary alloy film of Cu-Ni or Cu-Co by adding, as required, a stabilizer and a surfactant to a soln. with a complexing agent and a reducing agent as the basic components.

**SOLUTION:** An electroless plating soln. is composed basically of copper (II) ion, nickel (II) ion or cobalt (II) ion, a complexing agent and a reducing agent. The complexing agent is the one common to the respective metal ions and capable of weakly forming a complex with  $Ni^{2+}$  and  $Co^{2+}$ . The reducing agent has a catalytic activity on the reduction and deposition of copper. A stabilizer and a surfactant are added, as required, to the basic components. One kind among triethanolamine, glycerin, sorbitol and their derivatives is used as the complexing agent. One kind among formaldehyde, glyoxylic acid and their derivatives is used as the reducing agent. Consequently, the deterioration of the alloy film is prevented by heat treatment.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

## めっき浴組成 およびめっき条件

$CuSO_4$ (硫酸銅)	0.002~0.02 mol/l
$NiSO_4$ (硫酸ニッケル)	0.1 mol/l
TEA (トリエタノールアミン)	0.2 mol/l
HCHO (ホルムアルデヒド)	0.06 mol/l
pH	13
Temp. (液温度)	30°C



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316649

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>C 2 3 C 18/16  
18/50

識別記号

庁内整理番号

F I

C 2 3 C 18/16  
18/50

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-131534

(22) 出願日 平成8年(1996)5月27日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 中村 恒

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 縄舟 秀美

大阪府高槻市真上町5丁目38番34号

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 無電解めっき液

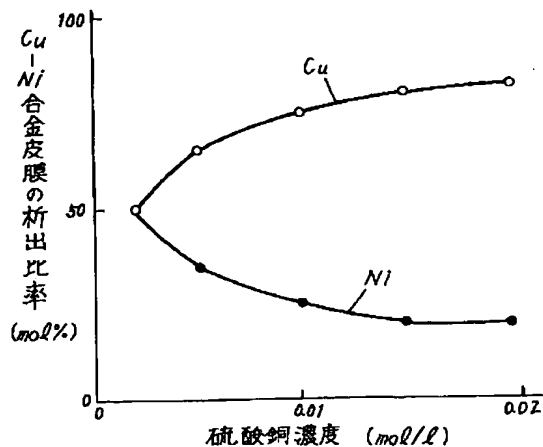
(57) 【要約】

【課題】 無電解めっき法によるCu-NiおよびCu-Co合金皮膜の形成において、皮膜のはんだ付け性と電気的諸特性の向上、及び熱処理による合金皮膜の特性劣化を防止することを目的とする。

【解決手段】 2価のCuイオンと2価のNiイオンまたはCoイオンの錯体溶液に、還元剤として、銅の還元析出に対して触媒活性を有するホルムアルデヒドまたはグリオキシル酸を用いた無電解めっき液によって、はんだ付け性や電気的特性に優れ、かつ熱処理によって物理的特性が劣化しないCu-NiまたはCu-Co合金皮膜が得られる。

めっき浴組成 およびめっき条件

CuSO <sub>4</sub> (硫酸銅)	0.002~0.02 mol/l
NiSO <sub>4</sub> (硫酸ニッケル)	0.1 mol/l
TEA (トリエタノールアミン)	0.2 mol/l
HCHO (ホルムアルデヒド)	0.06 mol/l
pH	13
Temp. (液温度)	30°C



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2価の銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) と2価のニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ ) またはコバルトイオン ( $\text{Co}^{2+}$ ) と、前記各金属イオンの共通の錯化剤であり、かつ  $\text{Ni}^{2+}$  及び  $\text{Co}^{2+}$  と錯体形成能力の弱い錯化剤と、銅の還元析出に対して触媒活性を有する還元剤とを基本成分としたものに、必要に応じて安定化剤及び界面活性剤を添加した無電解めっき液。

【請求項2】 前記錯化剤として、トリエタノールアミン、グリセリン、ソルビトールまたはそれらの誘導体のうちの一つを使用した請求項1記載の無電解めっき液。

【請求項3】 前記還元剤としてホルムアルデヒド、グリオキシル酸またはそれらの誘導体のうちの一つを使用した請求項1記載の無電解めっき液。

【請求項4】 2価の銅イオン濃度 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) を0.001~0.2mol/l、2価ニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ ) またはコバルトイオン ( $\text{Co}^{2+}$ ) 濃度を0.009~0.8mol/l、錯化剤濃度を0.1~1.0mol/l、還元剤濃度を0.01~0.1mol/lとし、pHを7.0~13.0の範囲に調整した請求項1記載の無電解めっき液。

【請求項5】 前記安定化剤として、2, 2' ビピリジン、シアン化合物、フェロシアン化合物、フェナントロリン、チオ尿素、メルカプトベンゾチアゾール、チオグリコール酸のうちのどれか一つを1~1000mg/l 添加した請求項1記載の無電解めっき液。

【請求項6】 前記界面活性剤として、非イオン系界面活性剤を1~1000mg/l 加えた請求項1記載の無電解めっき液。

【請求項7】 前記非イオン系界面活性剤はポリエチレングリコールである請求項6記載の無電解めっき液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属や絶縁体等の表面に高機能性を付与する  $\text{Cu-Ni}$  または  $\text{Cu-Co}$  の2元合金皮膜を析出させるための無電解めっき液に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、無電解めっき技術の進歩はめざましいものがあり、電子部品の高機能化や高性能化、低コスト化の手段としてその重要性はますます増大している。

【0003】 とりわけ、 $\text{Cu-Ni}$ 、 $\text{Cu-Co}$  合金皮膜は、電気特性や耐食性に優れた金属皮膜として抵抗材料や電極材料または接点材料としてその用途が拡大している。

【0004】 従来、 $\text{Cu-Ni}$  や  $\text{Cu-Co}$  合金皮膜を無電解めっきによって析出させるためのめっき液としては、2価の  $\text{Cu}$  イオンおよび2価の  $\text{Ni}$  イオンまたは  $\text{Co}$  イオンをクエン酸ナトリウムや酢酸ナトリウムなどの

錯化剤によって錯体を形成し、還元剤に次亜リン酸ナトリウムを使用したものが多く使われており、80~90℃の高温中でめっきを行うものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような無電解めっき液によって析出した  $\text{Cu-Ni}$  および  $\text{Cu-Co}$  合金皮膜は、皮膜の還元析出反応において、次亜リン酸ナトリウム中に含まれるリン元素 (P) が必然的に皮膜中に共析して、 $\text{Cu-Ni-P}$  や  $\text{Cu-Co-P}$  の3元合金となり、これによって合金皮膜の諸特性、即ち、はんだ付け性や、電気的諸特性の低下、さらには、合金皮膜を熱処理した場合に、 $\text{Ni}$  または  $\text{Co}$  金属とPの結晶化が進行して、合金皮膜が脆くなる等の問題点があった。

【0006】 本発明は、これらの問題点を解決し、はんだ付け性や電気的特性に優れ、熱処理によって脆くならない  $\text{Cu-Ni}$  および  $\text{Cu-Co}$  の2元合金皮膜を得ることを目的とした無電解めっき液を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 この問題点を解決するために本発明は、2価の銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) と2価のニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ ) またはコバルトイオン ( $\text{Co}^{2+}$ ) と、前記各金属イオンの共通の錯化剤であり、かつ、 $\text{Ni}^{2+}$  及び  $\text{Co}^{2+}$  と錯体形成能力が比較的弱い錯化剤と、銅の還元析出に対して触媒活性を有した還元剤とを基本成分としたものに、必要に応じて少量の安定化剤と界面活性剤を添加して成る無電解めっき液であり、この無電解めっき液によって、はんだ付け性や電気的特性に優れかつ、熱処理による特性劣化が生じない  $\text{Cu-Ni}$  および  $\text{Cu-Co}$  の2元合金皮膜が得られるものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の請求項1に記載の発明は、2価の銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) と2価のニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ ) またはコバルトイオン ( $\text{Co}^{2+}$ ) と、前記各金属イオンの共通の錯化剤であり、かつ  $\text{Ni}^{2+}$  及び  $\text{Co}^{2+}$  と錯体形成能力の弱い錯化剤と、銅の還元析出に対して触媒活性を有する還元剤とを基本成分としたものに、必要に応じて安定化剤及び界面活性剤を添加した無電解めっき液であり、この無電解めっき液によって、不純物の共析がない高純度の  $\text{Cu-Ni}$  および  $\text{Cu-Co}$  の2元合金皮膜が得られるので、皮膜のはんだ付け性や電気特性等が改善される作用を有するものである。

【0009】 請求項2に記載の発明は、錯化剤として、トリエタノールアミン、グリセリン、ソルビトールまたはそれらの誘導体のうちの一つを使用した無電解めっき液であり、これらの錯化剤を使用することにより、 $\text{Cu}$  と共に、 $\text{Ni}$  及び  $\text{Co}$  の還元析出反応が促進し、 $\text{Cu-Ni}$  および  $\text{Cu-Co}$  から成る2元合金皮膜が形成できる作用を有するものである。

【0010】請求項3に記載の発明は、還元剤としてホルムアルデヒドまたはグリオキシル酸、またはそれらの誘導体のうちの一つを使用した無電解めっき液であり、この還元剤を使用することによって、析出した合金皮膜への不純物元素の共析がなく、高純度Cu-NiおよびCu-Coの2元合金皮膜が得られる作用を有するものである。

【0011】請求項4に記載の発明は、2価の銅イオン濃度(Cu<sup>2+</sup>)を0.001~0.2mol/l、2価ニッケルイオン(Ni<sup>2+</sup>)またはコバルトイオン(Co<sup>2+</sup>)濃度を0.009~0.8mol/l、錯化剤濃度を0.1~1.0mol/l、還元剤濃度を0.01~0.1mol/lの範囲に調合し、pHを7.0~13.0の範囲に調整した無電解めっき液であり、各成分濃度を上記範囲に調合することにより、組成比率の異なるCu-Ni、Cu-Co合金皮膜の形成を可能とする作用を有するものである。

【0012】請求項5に記載の発明は、安定化剤として、2, 2' ビピリジル、シアン化合物、フェロシアン\*

硫酸銅 (Cu <sup>2+</sup> )	0.002~0.02mol/l
硫酸ニッケル (Ni <sup>2+</sup> )	0.1mol/l
トリエタノールアミン	0.2mol/l
ホルムアルデヒド	0.06mol/l
2, 2' ビピリジル	20mg/l
ポリエチレングリコール	50mg/l
pH (NaOHにて調整)	13
液温度	30℃

本実施の形態1における無電解めっき液は、2価のCu<sup>2+</sup>イオンとして硫酸銅を0.002~0.02mol/l、2価のNi<sup>2+</sup>イオンとして硫酸ニッケルを0.1mol/lの範囲に調合し、Cu<sup>2+</sup>及びNi<sup>2+</sup>の錯化剤として、Ni<sup>2+</sup>との錯体形成能力が比較的弱いトリエタノールアミンを使用して0.2mol/lに調合し、さらに還元剤としてホルムアルデヒドを0.06mol/lの割合に調合し、水酸化ナトリウムを使用して液のpHを13に調整して、さらに安定化剤として、2, 2' ビピリジルを20mg/l、界面活性剤としてポリエチレングリコールを50mg/lの割合に添加した。

【0016】そして、この無電解めっき液を使用し、液温度を30℃に調整し、液の攪拌を十分行いながらパラジウムによる活性化処理を施したアルミナ基板を被めっき体として浸漬し、Cu-Ni合金皮膜を析出させた。

【0017】本実施の形態1による無電解めっき液のCuとNiの析出比率を図1に示したが、本めっき液ではCuの還元析出が優先するが、Niの析出量は最大で50mol%のものが得られた。

【0018】尚、この無電解めっき液において、錯化剤としては、トリエタノールアミンのみならずグリセリン、ソルビトール及びそれらの誘導体等を使用してもCu-Ni合金皮膜の析出が可能であり、還元剤として

\*化合物、フェナントロリン、チオ尿素、メルカプトベンゾチアゾール、チオグリコール酸のうちのどれか一つを1~1000mg/l添加した無電解めっき液であり、これらの安定化剤を添加することによって、めっき液の分解を抑制し、緻密な結晶構造を有するCu-NiまたはCu-Coの2元合金皮膜の析出を可能とする作用を有するものである。

【0013】請求項6および7に記載の発明は、界面活性剤として、非イオン系界面活性剤のうちの一つであるポリエチレングリコールを1~1000mg/l加えた無電解めっき液であり、界面活性剤を添加することによって被めっき体へのめっきの付き回り性が著しく向上する作用を有するものである。

【0014】以下、本発明の実施の形態1について説明する。

(実施の形態1) 本発明による無電解めっき液の一例として、Cu-Niの2元合金皮膜を析出させるための無電解めっき液の成分及び組成の一例を下記に示した。

【0015】

は、ホルムアルデヒドのみならずグリオキシル酸またはそれらの誘導体を使用してもCu-Ni合金皮膜の析出が可能であった。

【0019】また一方、安定化剤及び界面活性剤としては、2, 2' ビピリジルやポリエチレングリコールのみならず、通常は無電解銅めっき及び無電解ニッケルめっきに使われる安定化剤や界面活性剤が使用可能であり、本実施の形態1では、安定化剤として、2, 2' ビピリジル以外に、シアン化合物、フェロシアン化合物、フェナントロリン、チオ尿素、メルカプトベンゾチアゾール、チオグリコール酸等を使用することによって液の安定化をはかるものとできると共に、界面活性剤としてはポリエチレングリコールの誘導体を使用することによって皮膜の付き回り性が大幅に向上できる効果が得られることを確認した。

【0020】また一方、Cu-Ni合金皮膜が析出できる各成分の濃度範囲としては、Cu<sup>2+</sup>は、0.002~0.2mol/l、Ni<sup>2+</sup>は0.009~0.8mol/l、錯化剤は0.1~1.0mol/l、還元剤は0.01~0.1mol/l、安定化剤は1~1000mg/l、界面活性剤は1~1000mg/lの範囲でCu-Niの還元析出が可能であり、この濃度範囲からはずれると、めっき反応が生じなかったり、液の分解が生じた。

【0021】そして、液のpHは、7.0～13.0と比較的広範囲の領域でめっきが可能であり、液温度は20～90℃の範囲で、外観の良好なCu-Ni合金の析出が可能であった。

【0022】このように、本発明による無電解めっき液は、2価のCu<sup>2+</sup>と2価のNi<sup>2+</sup>の錯化剤として、Cu<sup>2+</sup>と錯体形成が可能で、かつNi<sup>2+</sup>とは比較的錯体形成能力の弱い錯化剤とすることによって、銅の還元析出に対して触媒活性を備えたホルムアルデヒドや、グリオキシル酸またはそれらの誘導体からなる還元剤でCuとNi還元析出を可能としたものであり、その結果として、析出皮膜中にリン(P)等の不純物の共析がなく、高純度のCu-Niの2元合金皮膜が得られるものである。

【0023】本発明によって得られたCu-Ni合金皮膜をX線回折試験によって不純物の共析有無を解析したが、Cu, Ni以外は全く検出されず、極めて純度の高いCu-Niの2元合金皮膜であることが確認できた。

【0024】尚、以上の説明では、Cu-Ni合金皮膜を析出させるための無電解めっき液について説明したが、2価ニッケル金属イオン(Ni<sup>2+</sup>)のかわりに2価

\*のコバルト金属イオン(Co<sup>2+</sup>)として硫酸コバルトを上記硫酸ニッケルと同じ濃度範囲で調合した無電解めっき液についても実験を行ったが、その結果はCu-Coの良好な2元合金皮膜が析出することが確認できた。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、2価の銅イオンと2価のニッケルまたはコバルトイオンの錯体溶液に、銅の還元析出に対して触媒活性を有するホルムアルデヒドまたはグリオキシル酸を還元剤とした無電解めっき液である。

【0026】従って、本発明では、従来例のように還元剤に次亜リン酸ナトリウムを使用しないので、析出皮膜中にリン元素等の不純物の共析がなく、高純度のCu-NiやCu-Coの2元合金皮膜が得られるので、皮膜のはんだ付け性の低下や、電気抵抗値が高くなる等の問題が解決され、かつ熱処理によって合金皮膜の劣化が防止できる等の特別の効果を得られるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1におけるCu-Ni合金皮膜の析出比率を示す図

【図1】

めっき浴組成 およびめっき条件

CuSO <sub>4</sub> (硫酸銅)	0.002～0.02 mol/l
NiSO <sub>4</sub> (硫酸ニッケル)	0.1 mol/l
TEA (トリエタノールアミン)	0.2 mol/l
HCHO (ホルムアルデヒド)	0.06 mol/l
pH	13
Temp.(液温度)	30℃

